

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-231082

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)9月14日

G 03 H 1/02

8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 体積立相ホログラムの製造方法

⑰特 願 昭63-56298

⑱出 願 昭63(1988)3月11日

|      |           |     |                   |                   |
|------|-----------|-----|-------------------|-------------------|
| ⑲発明者 | 吉 永       | 曜 子 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内         |
| ⑲発明者 | 櫛 引       | 信 男 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内         |
| ⑲発明者 | 桑 山       | 哲 郎 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内         |
| ⑲発明者 | 谷 口       | 尚 郷 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内         |
| ⑳出願人 | キヤノン株式会社  |     |                   | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| ㉑代理人 | 弁理士 吉田 勝広 |     |                   |                   |

## 要 旨

## (従来の技術)

## 1. 発明の名称

体積立相ホログラムの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 感材フィルムに露光及び現像処理を行って体積立相ホログラムを製造する方法において、露光時、該感材フィルムをインデックスマッチング液を介してガラス基板で挟持せしめたことを特徴とする体積立相ホログラムの製造方法。

(2) 感材フィルムがポリビニルカルバゾール系ポリマーからなる請求項1に記載の体積立相ホログラムの製造方法。

(3) ガラス基板が反射防止膜を有する請求項1に記載の体積立相ホログラムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は透明フィルム状の体積立相型ホログラムの製造方法に関する。

ホログラフィーは、レーザーのように干渉性良好な光波を物体に照射し、振幅と位相とがその物体の形状に応じて変調され、反射又は透過した光波を記録(=ホログラム)して、そのホログラムに再びレーザーを照射して元の物体の光学像を再生する技術である。

かかるホログラフィー技術に関する研究の進展に伴ない、現在ではその感材に対する要求もかなり明確なものとなり、漂白処理銀塩、フォトレジスト、サーモプラスチック、重クロム酸ゼラチン、無機ガラス系材料、強誘電体等多くの材料が提案され、その特性の研究が進んでいる。

一方、ホログラフィー技術の進歩に伴い、実用に耐え得るホログラムの形成が可能となりつつあり、画像自体を楽しんだり、種々の物品を装飾するために用いたりする等、ホログラムの用途も種々の方面へ拡大されており、それに応じた各種の形態がホログラムにも要求されつつある。

例えば、画像に応じた凹凸を感剤層表面に形成



し、その凹凸での光の反射或いは透過を利用して画像を再生するタイプのホログラムは、本の表紙として、或いは磁気カードの偽造、変造防止用のマークとして既に利用されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

上述の様な用途の拡大に伴い、体積位相型ホログラムである漂白処理銀塩及び重クロム酸ゼラチンの系においてもある程度の実用化がみられている。しかしながら、前者はフィルム状に成形できるものの耐光性に問題点があり、後者は耐湿性に問題があり実用的にはフィルム化することができなかった。

これに対してカルバゾール系ポリマーを用いたホログラム感材は、特公昭62-22152号公报に開示された様に透明性、耐光性、耐熱性等に十分に優れたホログラムフィルムを与えることができる。

しかしながら、上記の感材はガラス板やプラスチックフィルム等の基材上に形成され、その状態で露光されるため、露光工程において基板の及

び体積位相型ホログラムフィルムを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明により達成される。

すなわち、本発明は、感材フィルムに露光及び現像処理を行って体積位相ホログラムを製造する方法において、露光時、該感材フィルムをインデックスマッチング液を介してガラス基板で挟持せしめたことを特徴とする体積位相ホログラムの製造方法である。

(作 用)

感材フィルムをインデックスマッチング液を介してガラス基板で挟持させて露光することにより、所望の均一で高い回折効率を有し、更に屈曲自在で耐光性、耐湿性、透明性等に優れたホログラムフィルムが提供される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用するホログラム感材は基材と感材

と影響が大きい。例えば、基板からの反射光による所望のピッチとは異なる干渉縞が形成されたり、又、反射型ホログラムでは基板の光反射や吸収の結果、基板側の光量が基板通過後変化するものと考えられ、この様に基板側と感材側との光量比が回折効率と波長選択性に影響を与えることが理論的にも実験的にも証明されている。このような問題点を解決する為に、空気層側にインデックスマッチング液を介してガラス基板をおく方法が考えられる。しかしながら、インデックスマッチング液が感光層の一面にしか用いられていない為に、基板側とインデックスマッチング層側での干渉縞形成能に差が生じ回折効率改善とはならない。又、現像工程においては、感材が厚くなるにつれて基板付近における感材フィルムの膨潤及び収縮が不十分な為に所望の回折効率を得られないという問題があった。

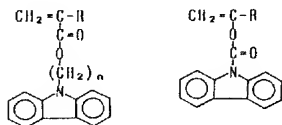
従って、本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、所望の均一で高い回折効率を有し、更に耐光性、耐湿性、透明性等に優れた体

積からなるものであって、使用する基材としては、ガラス板、プラスチックフィルム、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル)ペンテン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド等のからなるフィルムやシートを用いることができる。これらの基材は透明でも不透明でもよく、又、任意の厚みでよく特に限定されない。

本発明においてホログラム感材層の主体をなすものは増感剤の存在下に光反応を生ずるポリマーであって、好適なものはポリビニルカルバゾール系ポリマーである。ポリビニルカルバゾール系ポリマーとしては、ビニルカルバゾール、そのアルキル置換誘導体又はそのハロゲン置換誘導体、カルバゾール基を側鎖に有するアクリル酸誘導体や酢酸ビニル誘導体等のモノマーを主体とするポリマーであり、具体的には、例えば、ポリビニルカルバゾール、3-クロロビニルカルバゾー



ルポリマー、3-ブロムビニルカルバゾールポリマー、3-ヨードビニルカルバゾールポリマー、3-メチルビニルカルバゾールポリマー、3-エチルビニルカルバゾールポリマー、クロル化ポリビニルカルバゾール、ブロム化ポリビニルカルバゾール及び下記の構造式で表されるモノマーからなるポリマー等が挙げられる。



中でも未置換のポリビニルカルバゾールは、その入手が容易でしかも得られるホログラムの性能も特に優れたものであるから事実上最適なものである。

上記ビニルカルバゾール系ポリマーは、例えばフィルムとした際の強度や柔軟性等の特性の制御のために、必要に応じて、他のモノマーと共重合されていてよい。そのような用途に用い得る他のモノマーとしては、例えば、上記ビニルカルバ

ベンタヨードエタン、ヘキサヨードエタン、四臭化炭素、四臭化エチレン等のハロゲン化合物及び臭素化合物が挙げられる。これらのハロゲン化合物は前記ビニルカルバゾール系ポリマーの1乃至200重量%、好ましくは5乃至50重量%の割合で上記ポリマーに添加する。

本発明で使用する感材は、上述のポリマー、ハロゲン化合物及び他の必要な添加剤を所定の割合で適宜溶媒に溶解させるか分散液とした後、前記の如き基材上に塗膜を形成することによって得られる。

基材として柔軟なプラスチックフィルムを使用する場合には、ガラス基板と異なり、それ自体で平面性を保つことが困難である為、均一な回折効率を与える均一な膜厚を得る塗膜形成方法として、スピンナーを用いる場合には、ガラス基板上にマッチング液等を用いて基材フィルムをガラス基板に貼り合せる方法や平面性を保つことなく均一膜を与えるデッピング法を用いることが好ましい。このようにして形成する感材層は数 $\mu\text{m}$ 乃至

ゾール類に加えて、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタアクリル酸のエステル、スチレン及びスチレン誘導体等のラジカル重合による共重合法によって共重合し得るビニル系モノマーを挙げることができる。又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-水素化ブタジエンコポリマー等の他のポリマーをホログラム像が記録できる範囲でブレンドして用いることもできる。尚、これらは所望の特性が得られるようにその添加割合が選択して用いられる。

上述の感材層の主体をなすポリマー成分は、本発明において予めハロゲン化合物、好ましくはハロ素化合物及び／又は臭素化合物によって放射線に対して活性にされている必要がある。

かかるハロゲン化合物は、ポリマー成分中に共存して、可視波長域にも十分な感度を持つ感材層を構成するものであり、好ましいものとして具体的には、四沃化炭素、ヨードホルム、四沃化エチレン、トリヨードエタン、テトラヨードエタン、

数十 $\mu\text{m}$ の厚みが一般的であり且つ好ましい。

又、感材層の形成に使用するポリマーがフィルム形成能が乏しい場合には、ターフェニルやエポキシ樹脂等の可塑剤を添加し、更にハロゲン化合物が安定性に欠ける場合には置換フェノール類等の種々公知の酸化防止剤を別途加えてもよい。

本発明では上記の如く成形した感材の感材フィルム層を剥離して使用するものであり、又、剥離に際してはそのまま剥離してもよいが、永や適当な有機溶剤を用いて基材とフィルム層との接着性を低下させて剥離するのが好ましい。

この剥離のために用いることのできる低沸点溶媒とは、基板及び感材フィルム層を溶解することなく、両者の界面に浸透し、その溶媒の界面張力によって両者を互いに剥離させるものである。

この工程で用いる溶媒は、上述の作用を果たすものであって、且つフィルム層を構成している成分（主にビニルカルバゾール系ポリマー）に実質的な悪影響を及ぼさないものならば何を用いてもさしつかえない。かかる溶媒として、基板及び感



材フィルム層を浸さないアルコール類、飽和炭化水素類が特に好適に用いることができるが、用いる基板の材質等によって、適宜選択すればよい。

好ましい例としては、水、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、ダイフロン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル等が挙げられる。

水、低融点有機溶媒を適度に加温したり、超音波等の物理的刺激を与えることは、一般に剥離を進める上に効果的に作用し、好ましい傾向を示す。

尚、剥離された感材フィルム層は媒体中若しくは媒体上に浮き、容易に取り出すことができる。

機シロキサン等のポリマー； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリスチアールチタネート、イソプロピルトリオクチルチタネート等のチタンカップリング剤等を挙げることができる。

剥離層は、基材上に例えば上記ポリマーからなる層を積層して、或いは基材表面をシランカップリング剤やチタンカップリング剤を含む溶液にて処理して設けることができる。

以上の如くして基材から剥離した感材フィルムに560nm迄のコヒーレントな可視光である物体光と参照光の2光束の可干渉性レーザーを用いて露光を行う。露光方法は第1図に示す様に感材フィルム層の両面にインデックスマッチング液を介してガラス基板により挟持した状態で行う。ここで使用するインデックスマッチング液は感材フィルムの屈折率に近いものが望ましいが、一般に用いられるメタクリレート、ローズオイル、シリコンオイル等を用いてもよい。又、第2図に示す様にガ

この剥離工程で、溶媒による剥離が困難であることが予測される時等は（例えば感材フィルム層の厚みが薄く、強度が低くなる場合等）、予め基材上に先ず剥離層を積層し、次に感材フィルム層を積層するとよい。

本発明にいう剥離層とは、ホログラムフィルム層の溶剤による剥離をより容易にするためのものである。

このような目的で用いる剥離層としては、例えば、感材フィルム層の表面張力（*N*-ビニルカルバゾール系ポリマーを用いた場合には、30乃至35 dyne/cm）よりも、良好な剥離状態を得るのに十分な程度に大きい、又は小さい表面張力を有する、例えば、ポリマーからなる層や、いわゆるシランカップリング剤やチタンカップリング剤と呼ばれる低分子の表面改質剤からなる層を用いることができる。

剥離層を構成できる材料として具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化エチレン-プロピレン、ポリウ

ラス基板上に反射防止膜を設けて露光を行ってもよい。

以上の如くして露光後、更に感材フィルム層を溶解しない溶媒による膨潤及び収縮現象を利用した現像工程を経る方法によって高解像度及び高回折効率の体積位相型透明ホログラムフィルムを形成することができる。

露光工程に続いて、感材フィルム層を構成しているポリマーは勿論のこと光反応により生成するポリマー架橋物を殆ど溶出させることのない溶媒中に浸漬して、感材フィルム層中から未反応のハロゲン化合物のみをほぼ完全に溶出除去して着色を除く。尚、この工程は下記の膨潤工程を兼ねることができる。

次いで行う現像工程は膨潤工程及び収縮工程の2ステップからなる。

すなわち、上記露光工程によりホログラム潜像の形成され、且つハロゲン化合物が除去された感材フィルム層を、第一の溶媒である膨潤液で処理して、形成されたホログラムパターンに応じた膨



潤を引き起すものであり、その後の第二の溶媒による処理は、膨潤状態の感材層を収縮させて、上記膨潤状態に応じたホログラムの増幅及び固定化を行うものである。

ホログラム現像工程における第一の溶媒である膨潤液とは、ポリビニルカルバゾール系ポリマーとハロゲン化合物との光反応の結果生成されるポリマー架橋物に対し、短時間で殆ど溶出させることのない溶媒である。かかる溶媒としては、感材フィルム層の材料に基づいて、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン（オルト体、メタ体、パラ体及びそれらの混合物）、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、 $\alpha$ -メチルナフタリン、 $\alpha$ -クロルナフタリン等のベンゼン及びナフタリンの誘導体、ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、トリクロルエタン、ジクロルエタン、ブromホルム等のハロゲン置換

の飽和又は不飽和の炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、蟻酸エチル等のエステル類、その他のアミン類、アミド類等の中から適当なものを選択して使用する。

又、第二の溶媒である収縮液は、感材フィルム層に対して膨潤又は溶解作用を有せず且つ上記膨潤液と相溶性のある溶媒は全て使用可能であり、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類等が使用される。

中でも炭素数5乃至7の飽和炭化水素は収縮効果に優れ、単独或いは相互の混合或いは他の溶媒

との混合によって本工程に用いるのに好適である。

又、夫々の工程の温度や時間等の処理条件は夫々使用する感材層の種類及び溶媒の種類等によって変化し一概には規定できないが、一般的にはいずれの工程も10℃乃至70℃程度の温度で数秒間乃至数分間の処理で十分な効果を挙げることができる。

#### (効果)

以上の如き本発明によれば、屈曲自在であり、無色で高い透明性を有し、最大90%に達する均一且つ高い回折効率及び高解像力を持ち、且つ耐光性及耐湿性等に優れた透明ホログラムフィルムが提供される。

#### (実施例)

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

##### 実施例1

ポリビニルカルバゾール6g及び四沃化炭素0.6gをモノクロルベンゼン30gに溶解した

溶液を、ガラス基板上にディップ法にて塗布した後乾燥させて、膜厚10 $\mu$ mの膜を形成し、次にこの感材層を有するガラス基板を水中に浸漬することにより感材フィルム層をガラス基板から剥離した。次に感材フィルム層を両面からインデックスマッチング液を介してガラス基板で挟持し、フィルム層を488nmのアルゴンレーザ光で露光後、以下の(1)及び(2)の工程で順次処理して所望の画像が記録された透明ホログラムフィルムが得られた。

(1) 28℃及び2分間のテトラヒドロフランに浸漬。

(2) 28℃及び2分間の*n*-ヘキサンに浸漬後、乾燥。

得られたホログラムフィルムは488nmの波長の光に対し、約3,000本/mmの空間周波数を有し、回折効率が85%であり、透過率が80%の体積位相型ホログラムであった。

##### 実施例2

露光後、感材フィルム層を紙に挟んで現像工程



を行う以外は実施例1と同様の方法を用いてホログラムフィルムを得た。

得られたホログラムフィルムは488nmの波長の光に対し、約2,800本/mmの空間周波数を有し、回折効率が80%であり、透過率が80%の体積位相型ホログラムであった。

#### 実施例3

剥離工程において、感材層が塗膜されたガラス基板をダイフロンに浸漬することにより感材フィルム層をガラス基板から剥離した以外は、実施例1と同様の方法を用いてホログラムフィルムが得られた。

得られたホログラムフィルム488nmの波長の光に対し、約3,000本/mmの空間周波数を有し、回折効率が79%であり、透過率が79%の体積位相型ホログラムであった。

#### 実施例4

実施例1の露光時のガラス基板に反射防止膜を有するガラス基板を用いる以外は実施例1と同様の方法を用いてホログラムを製造した。

得られたホログラムフィルムは488nmの波長の光に対し、約3,900本/mmの空間周波数を有し、回折効率が85%であり、透過率が78%の体積位相型ホログラムであった。

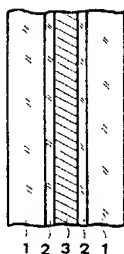
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の方法を図解的に示す図である。

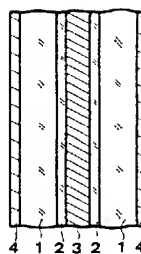
- 1：ガラス基板
- 2：インデックスマッチング液
- 3：感材フィルム
- 4：反射防止層

特許出願人 キヤノン株式会社  
代理人 弁理士 吉田 勝 広

第1図



第2図





**PAT-NO:** JP401231082A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01231082 A  
**TITLE:** MANUFACTURE OF VOLUME PHASE  
TYPE HOLOGRAM  
**PUBN-DATE:** September 14, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| YOSHINAGA, YOKO    |         |
| KUSHIBIKI, NOBUO   |         |
| KUWAYAMA, TETSUO   |         |
| TANIGUCHI, NAOSATO |         |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME      | COUNTRY |
|-----------|---------|
| CANON INC | N/A     |

**APPL-NO:** JP63056298  
**APPL-DATE:** March 11, 1988

**INT-CL (IPC):** G03H001/02

**US-CL-CURRENT:** 430/1

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To obtain a photosensitive film for hologram having a desired, uniform, and high diffraction efficiency and excellent fastness to light, humidity resisting property, transparency,



etc. by holding the photosensitive film between glass substrates by interposing an index matching liquid at the time of exposure.

CONSTITUTION: A photosensitive film stripped from a base material is exposed by using a coherent laser of two luminous fluxes of an object beam which is coherent visible light of  $\leq 560\text{nm}$  and a reference beam. The exposure is performed while the photosensitive film layer 3 is held between glass substrate 1 by interposing an index matching liquid 2. It is desirable to use a liquid having a refractive index close to that of the film as the index matching liquid, but usually used Nujol, rose oil, silicone oil, etc., can be used. As a result, a hologram film having a desired, uniform, and high diffraction efficiency and flexibility, and excellent in fastness to light, humidity resisting property, transparency, etc., is obtained.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio